

**PENGARUH ION ASING TERHADAP KINERJA ESI TIMBAL (II) TIPE KAWAT
TERLAPIS BERBASIS *S-METHYL-N-(METHYLCARBAMOYLOXY)*
THIOACETIMIDATE UNTUK PENENTUAN KADAR TIMBAL
DALAM IKAN**

Fahrana Salas Trenggamayu Nelgi., Qonitah Fardiyah*, Hermin Sulistyarti

*Laboratorium Kimia Analitik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Brawijaya, Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835

Email: fardiyah@ub.ac.id

ABSTRAK

Pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis *S-methyl N-(methylcarbamoxyloxy) thioacetimidate* atau *methomyl* untuk penentuan kadar timbal dalam ikan telah diteliti. ESI timbal (II) yang telah diteliti memiliki nilai *Nernstian* dengan harga slope 29,26 mV/dekade konsentrasi, dengan rentang konsentrasi linier 10^{-5} - 10^{-1} M dan limit deteksi $1,185 \times 10^{-5}$ M atau setara dengan 2,453 ppm timbal. Ion asing yang digunakan adalah Cd^{2+} dan Fe^{3+} dengan konsentrasi sebesar 10^{-3} M menggunakan metode tercampur. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI timbal (II) tipe kawat terlapis yang telah dibuat bersifat selektif terhadap ion timbal yang ditunjukkan dengan nilai koefisien selektifitas ($K_{i,j}$) <1 dengan urutan selektifitasnya adalah $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. ESI timbal (II) tipe kawat terlapis yang telah dikarakterisasi mempunyai ketelitian 99,71% dan ketepatan 99,42% ketika digunakan untuk menentukan kadar timbal (II) di dalam sampel ikan. Berdasarkan uji statistik t dengan tingkat kepercayaan 5 % diperoleh hasil bahwa nilai $t_{\text{hit}} < t_{\text{tabel}}$, hal ini menunjukkan bahwa hasil yang diperoleh dengan metode potensiometri ESI timbal (II) dan metode spektrofotometri serapan atom menunjukkan hasil yang tidak berbeda nyata. Sehingga, ESI timbal (II) dapat digunakan sebagai metode alternatif penentuan kadar timbal (II) dalam sampel ikan.

Kata kunci: ion asing, *methomyl*, koefisien selektifitas, insang.

ABSTRACT

The effect of foreign ions to the performance of ESI lead (II) type coated wire based on *S-methyl N-(methylcarbamoxyloxy) thioacetimidate* or *methomyl* for determination of lead content in fish has been investigated. ESI lead (II) which has been investigated showed *Nernstian* slope of 29.26 mV/concentration decade, with linear concentration range from 10^{-5} - 10^{-1} M and detection limit of 1.185×10^{-5} M (2,07 ppm) or equal to 2,453 ppm of lead. Foreign ions used are Cd^{2+} and Fe^{3+} at concentration of 10^{-3} M by mixed solution method. The results showed that ESI lead (II) type coated wire has high selectivity to lead ion indicated by the value of selectivity coefficient ($K_{i,j}$) <1 , with selectivity order of $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. ESI lead (II) type coated wire has been characterized with precision of 99.71% and accuracy of 99.42% when it was used to determine of lead (II) in the fish samples. Based on the statistical t-test with 5% confidence level showed that $t_{\text{calc}} < t_{\text{table}}$ indicated that the result obtained by potentiometric method using ISE lead (II) and atomic absorption spectrophotometry standard method have no significant different. Therefore, the ISE lead (II) can be used as an alternative method for the determination of lead (II) in fish samples.

Keywords: foreign ions, *methomyl*, selectivity coefficient, gills.

PENDAHULUAN

Pencemaran air merupakan salah satu perhatian penting yang diakibatkan oleh dampak perkembangan industri. Pencemaran air akan berdampak langsung pada biota di sekitarnya, salah satunya adalah ikan yang dapat dijadikan indikator dalam pencemaran lingkungan [1]. Logam berat yang dikonsumsi oleh ikan akan terakumulasi dalam tubuh ikan dan terendapkan dalam jaringan ikan [2]. Di perairan, kadar timbal (II) yang masih diperbolehkan adalah maksimal sebesar 1 ppm atau setara dengan 48×10^{-5} M timbal namun tidak aman untuk dikonsumsi secara berkala. Untuk kadar timbal (II) yang diperbolehkan dalam makanan jenis olahan ikan menurut Badan POM NOMOR HK.00.06.1.52.4011 adalah maksimum 0,3 ppm atau setara dengan $1,4 \times 10^{-6}$ M [3]. Konsentrasi timbal (II) di atas batas maksimum memiliki potensi sebagai senyawa berbahaya yaitu dapat menurunkan kerja enzim dalam proses fisiologis atau metabolisme tubuh dapat terputus [2].

Metode analisis timbal (II) yang umum digunakan adalah metode spektrofotometri. Metode ini memiliki keunggulan yaitu termasuk metode yang cepat dan memiliki ketelitian yang cukup tinggi [4]. Tetapi dalam peralatannya, metode spektrofotometri serapan atom memerlukan reagen kompleks dan diperlukan lampu katoda khusus untuk menganalisis satu jenis logam tertentu [5]. Metode lain yang telah dikembangkan adalah metode potensiometri, menurut Fardiyah (2003), potensiometri merupakan salah satu teknik analisis elektrokimia yang didasarkan pada hubungan antara potensial sel dan konsentrasi spesies kimia antara 2 elektroda. Elektroda Selektif Ion dapat bekerja ketika timbul beda potensial membran yang merupakan antarmuka dari membran dan larutan analit yang berprinsip dari sel galvanik [6]. Potensial yang muncul merupakan nilai dari aktivitas ion dari konsentrasi efektif ion dan dipengaruhi oleh total kekuatan ion dalam larutan [7]. Elektroda selektif ion (ESI) yang memiliki keunggulan sederhana, bersifat *portabel* dan waktu respons yang cepat, namun tetap memiliki sensitivitas dan selektivitas [8].

Pada penelitian sebelumnya telah dibuat ESI timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis *S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate* yang sudah dikarakterisasi. ESI timbal (II) kemudian dilakukan karakterisasi lanjutan yaitu untuk mengetahui pengaruh ion asing terhadap pengukuran ion utama. Pada penelitian ini dilakukan penambahan ion asing Cd^{2+} dan Fe^{3+} untuk mengukur pengaruh penambahan ion terhadap nilai potensial. Logam Cd^{2+} dan Fe^{3+} dipilih karena

ion asing Cd^{2+} dan Fe^{3+} merupakan logam berat yang cenderung berada di perairan. Nilai potensial yang didapatkan kemudian dihitung nilai koefisien selektivitas ($K_{i,j}$) untuk diketahui seberapa besar selektivitasnya [9]. Besarnya pengaruh ion asing terhadap ion utama dalam ESI yang digunakan, dinyatakan dalam koefisien selektivitas, jika $K_{i,j} > 1$ maka ESI timbal (II) tipe kawat berlapis berbasis *S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate* lebih selektif terhadap ion pengganggu (j) dari pada ion utama (i). Apabila, $K_{i,j} < 1$ menunjukkan sensor lebih selektif terhadap ion utama (i) dari pada ion pengganggu (j) [10]. Selektivitas menjadi parameter penting karena ESI timbal (II) merupakan suatu alat yang dirancang bersifat selektif dan spesifik terhadap satu ion utama saja tanpa ada gangguan dari ion pengganggu. ESI timbal (II) tipe kawat berlapis berbasis *S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate* kemudian diaplikasikan pada sampel ikan untuk menentukan kadar timbal dalam ikan.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah *S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate* (hasil isolasi dari Insektisida Lannate 40 SP), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a (E Merck), larutan HNO_3 65% (v/v) p.a, H_2O_2 p.a, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.a (E Merck), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a, sampel ikan yang berasal dari pantai kenjeran, Surabaya dan akuades. Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah ESI Timbal (II) tipe kawat berlapis berbasis *S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate* yang telah di karakterisasi, elektrode pembanding Ag/AgCl, potensiometer (merek Schoot Gerate model CG 820), pH meter (merek Hanna), neraca analitik (merek Adventurer model AR 2130), spektrofotometri serapan atom, statif, pengaduk magnetic, kertas saring whatman no 41, oven, desikator, botol sampel, hot plate, gelas arloji, gelas kimia 100 ml, dan pengaduk gelas.

Prosedur

Pengukuran Potensial ESI Timbal (II) tanpa adanya Ion Pengganggu dan dengan adanya Ion Pengganggu

Pengukuran dilakukan terhadap ion yang mengandung ion utama yaitu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-1} - 10^{-5} M tanpa adanya ion asing. Dicatat hasil respon potensial, kemudian dilakukan pengukuran pada larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-1} - 10^{-5} M yang mengandung ion asing Cd^{2+} dan Fe^{3+} yang masing-masing dilakukan pada konsentrasi 10^{-3} M dengan perlakuan pengulangan sebanyak tiga kali. Hasil

koefisien selektivitasnya dihitung dengan memasukkan nilai potensial yang terukur ke dalam persamaan rumus.

Pengukuran Potensial ESI Timbal (II) pada Sampel Ikan

Sampel yang telah dipreparasi, ditambahkan buffer asetat pH 7 hingga larutan memiliki pH 7 dan kocok hingga homogen. Sampel diukur pada suhu 25°C, kemudian dicatat respon potensial yang dihasilkan dan pengukuran dilakukan sebanyak 3 kali. Data yang diperoleh dibandingkan dengan pengukuran sampel ikan menggunakan spektrofotometri serapan atom (SSA).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Ion Asing

Pada penelitian ini digunakan variasi pengukuran konsentrasi ion utama $10^{-5} - 10^{-1}$ M yang merupakan rentang konsentrasi linier dari penelitian sebelumnya. Ion asing yang digunakan dalam pengukuran ini adalah ion Cd^{2+} dan Fe^{3+} dengan konsentrasi tetap yaitu 10^{-3} M yang ditambahkan pada larutan ion utama. Larutan ion utama (Pb^{2+}) dan larutan ion asing (Cd^{2+} dan Fe^{3+}) yang telah tercampur kemudian diukur potensialnya, sehingga dapat dihitung harga koefisien selektivitas (K_{ij}) yang merupakan beda potensial larutan timbal tanpa ion asing dengan yang telah tercampur ion asing. Harga koefisien selektivitas (K_{ij}) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan [7] dan diperoleh harga koefisien selektivitas (K_{ij}) yang tercantum dalam Tabel 1.

Tabel 1. Harga K_{ij} ion asing terhadap ESI timbal (II) berbasis *S-methyl-N* (methylcarbamoxyloxy) thioacetimidate

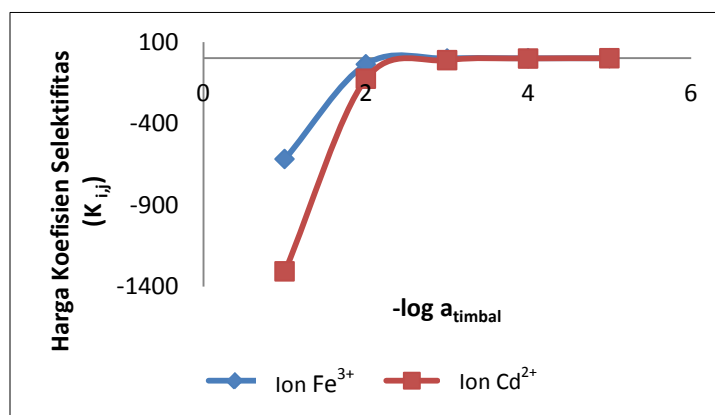
$p[\text{Pb}^{2+}]$	$K_{\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}}^{\text{Pot}}$	$K_{\text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^{\text{pot}}$
5	-0,099	-0,0121
4	-1	-0,124
3	-11,58	-1,28
2	-124,914	-36,404
1	-1307,17	-618,07

Dari data diperoleh nilai koefisien selektivitas untuk ion Cd^{2+} dengan konsentrasi 10^{-3} M yang diukur pada variasi konsentrasi linier $10^{-5} - 10^{-1}$ M menghasilkan harga K_{ij} kurang dari 1

pada setiap konsentrasi. Sehingga, dapat diketahui bahwa ion Cd^{2+} tidak mengganggu selektivitas ESI terhadap pengukuran ion timbal.

Pada hasil perhitungan $K_{i,j}$ untuk ion Fe^{3+} juga menghasilkan nilai koefisien selektivitas kurang dari 1 pada setiap konsentrasi. Sehingga ion Fe^{3+} juga tidak mempengaruhi kinerja selektivitas dari ESI timbal (II).

Pengaruh keselektifan penambahan ion asing Cd^{2+} dan Fe^{3+} terhadap ion utama Pb^{2+} dapat dilihat pada kurva keselektifan gambar 1.



Gambar 1. Kurva pengaruh ion asing Cd^{2+} dan Fe^{3+} terhadap koefisien selektivitas ESI timbal (II) berbasis *S-methyl-N(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate*

Berdasarkan data, diketahui bahwa perubahan konsentrasi ion sangat berpengaruh terhadap kinerja ion asing (Cd^{2+} dan Fe^{3+}). Semakin kecil konsentrasi dari larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ maka keberadaan ion Cd^{2+} dan Fe^{3+} semakin melimpah sehingga respon dari ion asing mampu mengganggu proses pengukuran. Selain itu, harga nilai koefisien selektivitas juga dipengaruhi oleh potensial Donnan yang terukur saat terjadi beda potensial dengan ion asing. Bila gugus penukar ion pada membran tetap bermuatan negatif pada membran, maka saat koion berinteraksi dengan membran akan ditolak keluar membran, sehingga tidak akan terjadi potensial Donnan. Perhitungan $K_{i,j}$ menunjukkan bahwa urutan kekuatan ion terhadap ion utama sebagai berikut $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

Penentuan Kadar Timbal Menggunakan ESI Timbal (II) pada Sampel Ikan

Penentuan kadar timbal (II) pada sampel ikan dapat dilakukan dengan metode potensiometri menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI) Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis

S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimide, yang diharapkan dapat menjadi metode alternatif disamping spektrofotometri serapan atom (SSA).

Dari hasil pengukuran dan pengolahan data diperoleh nilai perbandingan antara ESI timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis *S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimide* dan metode analisis spektrofotometri serapan atom (SSA) yaitu dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan Metode Potensiometri dengan metode SSA

Metode Potensiometri				Metode SSA		
Sampel	[Pb ²⁺]	% Akurasi	% Presisi	[Pb ²⁺]	% Akurasi	% Presisi
Alami	18,02 ppm			18,77 ppm		
	atau	99,42%	99,711 %	atau	98,93 %	99,468 %
	8,7x10 ⁻⁵ M			9,07x10 ⁻⁵ M		

Dari Tabel 2, dapat dilihat nilai konsentrasi, presisi dan akurasi yang berbeda. Pada metode SSA memiliki nilai presisi dan akurasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode potensiometri. Tetapi nilai presisi dan akurasi yang dihasilkan tidak jauh berbeda diantara kedua metode tersebut. Untuk mengetahui kinerja dari metode standart spektrofotometri dan metode potensiometri maka digunakan uji t dengan tingkat kepercayaan 5 % diperoleh hasil bahwa nilai $t_{hitung} < t_{tabel}$. Dari hasil uji statistika diperoleh bahwa metode potensiometri menggunakan ESI timbal (II) dan metode spektrofotometri serapan atom memberikan hasil yang tidak berbeda nyata sehingga metode potensiometri dapat digunakan sebagai alternatif untuk penentuan kadar timbal selain menggunakan metode spektrofotometri serapan atom.

KESIMPULAN

ESI timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis *S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimide* memiliki selektivitas yang baik dan tidak diganggu oleh ion asing Cd²⁺ dan Fe³⁺ pada konsentrasi 10⁻³ M dengan harga K_{ij} yang diperoleh dari kedua ion asing adalah <1. ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis *S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimide* diaplikasikan pada sampel ikan perairan dengan konsentrasi timbal (II) yang terukur adalah sebesar 18,02 ppm timbal dengan akurasi 99,42 % dan presisi 99,71 %. Berdasarkan uji statistika t dengan tingkat kepercayaan 5% diperoleh hasil bahwa nilai $t_{hitung} < t_{tabel}$ sehingga ESI timbal (II) dapat

digunakan sebagai metode alternatif disamping metode spektrofotometri serapan atom untuk penentuan timbal (II).

DAFTAR PUSTAKA

1. Gbaruko, B.C., and Friday, O.U., 2007, *Bioaccumulation of Heavy Metals in Some Fauna and Flora*, Newyork.
2. Effendi, Hefni, 2003, *Telaah Kualitas Air Bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan*, Yogyakarta, Kanisius.
3. Badan Pengawas Obat Dan Makanan, Republik Indonesia, 2009, *Penetapan Batas Maksimum Cemaran Mikroba Dan Kimia Dalam Makanan*, Nomor HK.00.06.1.52.4011, Jakarta.
4. Salbiah, Effendy D.L.P, Aman C., 2009, *Analisa Logam Pb, Cd, Cu, dan Zn dalam Ketam Batu dan Lokan Segar yang berasal dari Perairan Belawan Secara Spektrofotometri Serapan Atom*, Universitas Sumatra Utara.
5. Bratovic, A., A. Odobasic, dan S. Catic, 2009, *The Advantages of the Use of Ion Selective Potentiometry in Relation to UV/Vis Spectroscopy*, *Agriculturae Conspectus Scientificus*, no.3, Vol. 74, pp 139-142.
6. Fardiyah Q., 2003, *Aplikasi Elektrode Selektif Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Secara Tak Langsung Gas NO*, Tesis, Bandung, Program Pasacasarjana, Institut Teknologi Bandung.
7. Pradani, D.R., 2009, *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Sianida Tipe Kawat Terlapis Dengan Konduktor Elektronik Ag/AgCl Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam Gadung (Dioscorea hispida Dennus)*, Skripsi, Universitas Brawijaya.Malang,hal 12.
8. Mazloun MA et al., 2003, *Silver (I)-Selective Coated-Wire Electrode Based on an Octahydroxycalix[4]arene Derivative*, *Analytical Sciences* 19: 1187-1190.
9. Atikah, 2005, *Fenomena Transport Ion Nitrat pada Elektroda Selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis Membran dengan Aliquat 336-Nitrat*, *Disertasi Doktor, ITB*, Bandung.
10. Umezawa, Y., P. Buhlmann, K. Tohda, dan S. Amemiya., 2000, *Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion Selective Electrodes part 1. Inorganik Cations, pure Appl*, *Chem.*72(10): 1852-1854.